

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-283313

(43)Date of publication of application : 31.10.1997

(51)Int.Cl.

H01F 1/08
C22C 38/00
H01F 1/053

(21)Application number : 08-119598

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 17.04.1996

(72)Inventor : UCHIDA KIMIO
TAKAHASHI MASAHIRO
TANIGUCHI FUMITAKE

(54) SINTERED PERMANENT MAGNET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve corrosion resistance by making the main phase crystal particle diameters of a magnet to be not more than a specified value in the R-Fe-B system sintered permanent magnet with rare earth and oxygen of the specified range amounts.

SOLUTION: In the sintered permanent magnet, composition where R (R is one type or more than two types of rare earth elements containing Y) is 28.0-33.0%, B is 0.5-2.0%, O is 0.3-0.7% and a remaining part is Fe at a weight percentage is provided, and the sum of the areas of main phase crystal particles whose crystal particle diameters are not more than 10 μ m is not more than 10% against the total area of the magnetic main phase. In the sintered permanent magnet, a part of Fe is substituted for one type or more than two types among Nb 0.1-2.0%, Al 0.02-2.0%, Co 0.3-5.0%, Ga 0.01-0.5% and Cu 0.01-1.0 or the value of coercive force iH_c is made to be not less than 13.0kOe. Thus, the R-Fe-B system sintered permanent magnet having superior corrosion resistance can be obtained without deteriorating a magnetic characteristic.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3255344

[Date of registration] 30.11.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-283313

(43) 公開日 平成9年(1997)10月31日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/08			H 0 1 F 1/08	B
C 2 2 C 38/00	3 0 3		C 2 2 C 38/00	3 0 3 D
H 0 1 F 1/053			H 0 1 F 1/04	H

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-119598

(22) 出願日 平成8年(1996)4月17日

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 内田 公穂

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 高橋 昌弘

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 谷口 文丈

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

(74) 代理人 弁理士 大場 充

(54) 【発明の名称】 焼結型永久磁石

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、R-Fe-B系焼結型永久磁石の磁気特性を低下させずに、耐蝕性を改善することを目的とする。

【解決手段】 重量百分率でR(RはYを含む希土類元素のうちの1種又は2種以上)28.0~33.0%, B 0.5~2.0%, 0.3~0.7%, 残部Feの組成を有し、磁石主相結晶粒の総面積に対し、結晶粒径が10 μ m以下の主相結晶粒の面積の和が80%以上、結晶粒径が13 μ m以上の主相結晶粒の面積の和が10%以下である焼結型永久磁石。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量百分率でR(RはYを含む希土類元素のうちの1種又は2種以上)28.0~33.0%, B 0.5~2.0%, 0.3~0.7%, 残部Feの組成を有し、磁石主相結晶粒の総面積に対し、結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の主相結晶粒の面積の和が80%以上、結晶粒径が $13\mu\text{m}$ 以上の主相結晶粒の面積の和が10%以下であることを特徴とする焼結型永久磁石。

【請求項2】 Feの一部をNb 0.1~2.0%, Al 0.02~2.0%, Co 0.3~5.0%, Ga 0.01~0.5%, Cu 0.01~1.0%のうち1種または2種以上で置換する請求項1に記載の焼結型永久磁石。

【請求項3】 保磁力 iH_c の値が13.0kOe以上である請求項1または2に記載の焼結型永久磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、R-Fe-B系の希土類磁石の性能改善に関するものである。

【0002】

【従来の技術】焼結型希土類永久磁石の中でR-Fe-B系(RはYを含む希土類元素のうちの1種又は2種以上)焼結型永久磁石は高性能磁石として注目され、広い分野で使用されている。このR-Fe-B系焼結型永久磁石は、基本的には $R_2Fe_{14}B$ 相(主相)、 RFe_7B_6 相(Brich相)、 $R_{85}Fe_{15}$ 相(Rrich相)の3相から成る構造を有している。組成的に希土類元素に豊んだRrich相の存在と、このような3相構造に由来して、R-Fe-B系焼結型永久磁石はSm-Co系焼結型永久磁石に比べて耐蝕性が劣り、この永久磁石の開発当初から現在に至るまで欠点の1つとなっている。R-Fe-B系焼結型永久磁石の腐蝕のメカニズムについての定説は無いが、Rrich相を起点とした腐蝕の形態が一般的であることから、Rrich相を陽極とした陽極腐蝕との見方もある。確かに、R-Fe-B系焼結型永久磁石の希土類元素の量を減少することによって、その焼結体内部のRrich相の量は減少し、かつ相の形態は微細化し、これに対応して永久磁石の耐蝕性は向上する。従って、希土類元素の量を減少することは、R-Fe-B系焼結型永久磁石の耐蝕性改善の一つの方法である。

【0003】R-Fe-B系を含む焼結型の希土類永久磁石は、原料金属を溶解し鋳型に注湯して得られたインゴットを粉砕、成形、焼結、熱処理、加工するという粉末冶金的な工程によって製造されるのが一般的である。しかし、インゴットを粉砕して得られる合金粉末は、希土類元素を多量に含むため化学的に非常に活性であり、大気中において酸化して含有酸素量が増加する。これによって、焼結後の焼結体では希土類元素の一部が酸化物を形成し、磁氣的に有効な希土類元素が減少する。このため、実用的な磁気特性の水準、例えば $iH_c \geq 13kOe$ を実現するためには、R-Fe-B系焼結型永久磁石の希土類元素の量を増やす必要があり、重量百分比率で31%を越える希

土類元素の添加量が実用材料では採用されている。このため、これまでのR-Fe-B系焼結型永久磁石の耐蝕性は十分ではなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上述べたR-Fe-B系焼結型永久磁石の耐蝕性を大幅に改善しようとするものである。

【0005】

【問題を解決するための手段】本発明者らは、R-Fe-B系焼結型永久磁石の耐蝕性を改善するため種々検討した結果、特定範囲量の希土類量と酸素量のR-Fe-B系焼結型永久磁石において、その磁石主相結晶粒径を特定値以下とすることによって、耐蝕性が向上することを見い出して本発明に至ったものである。

【0006】以下、本発明を具体的に説明する。本発明における焼結型永久磁石は、重量百分率でR(RはYを含む希土類元素のうちの1種又は2種以上)28.0~33.0%, B 0.5~2.0%, 0.3~0.7%, 残部Feの組成を有し、磁石主相の総面積に対し、結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の主相結晶粒の面積の和が80%以上、結晶粒径が $13\mu\text{m}$ 以上の主相結晶粒の面積の和が10%以下であることを特徴とする。また、本発明焼結型永久磁石において、Feの一部をNb 0.1~2.0%, Al 0.02~2.0%, Co 0.3~5.0%, Ga 0.01~0.5%, Cu 0.01~1.0%のうち1種又は2種以上で置換することができる。

【0007】本発明者らは、上記組成を有するR-Fe-B系焼結型永久磁石の耐蝕性に結晶粒径依存性があり、磁石主相結晶粒径を特定値以下にすることによって、特に優れた耐蝕性が発現されることを見出した。磁石結晶粒径の定義と測定には種々の方法があり得、一義的ではないが、発明者らは磁石主相の総面積に対する粒径が一定寸法以下の主相結晶粒の面積の和の割合と、同じく磁石主相の総面積に対する粒径が一定寸法以上の主相結晶粒の面積の和の割合によって、磁石結晶粒径の状態を示す尺度とした。以下この尺度を用いて本発明の効果を説明することとする。また、この割合を算出するに当たっての計測は、対象とするR-Fe-B系焼結型永久磁石の結晶組織を、OLYMPUS社製顕微鏡(商品名VANOX)で観察し、この画像をNIRECO社製画像処理装置(商品名LUZEX2)に直接投入して行った。

【0008】本発明者らは、特許請求範囲に示す組成を有するR-Fe-B系焼結型永久磁石の主相結晶粒径と耐蝕性の関係について下記のような評価を行い、図1に示すような結果を得た。図1は、磁石主相結晶の総面積に対する、結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の主相結晶粒の面積の和の割合と、同じく磁石主相結晶の総面積に対する結晶粒径が $13\mu\text{m}$ 以上の主相の結晶粒の面積の和の割合と、耐蝕性の加速試験での、Niメッキのハクリ開始が生じるまでの経過時間との関係を示したものである。○印は重量百分比率でNd 22.8%, Pr 6.7%, Dy 2.0%, B 1.0%, Al 1.0

3

%, O 0.45%, C 0.08%, N 0.015%, 残部Feの組成を有する焼結体、□印は重量百分比率でNd 31.0%, Dy 1.0%, B 1.05%, Al 0.05%, Co 2.0%, Ga 0.09%, O 0.55%, C 0.07%, N 0.008%, 残部Feの組成を有する焼結体、△印は重量百分比率でNd 23.0%, Pr 5.0%, Dy 4.5%, Bi 1.1%, Nb 1.0%, Al 0.2%, Co 2.0%, Cu 0.08%, O 0.35%, C 0.06%, N 0.030%, 残部Feの組成を有する焼結体を示す。この場合の加速試験では、磁石を10mm×10mm×2mmの寸法に加工後、その表面に15μmのNiメッキを施し、次いで試料を2気圧、120℃、湿度100%の条件に放置した。図1から、磁石主相の結晶の総面積に対し、結晶粒径が10μm以下の主相結晶粒の面積の和が80%以上で、かつ結晶粒径が13μm以上の主相結晶粒の面積の和が10%以下である場合において、特許請求範囲に示す組成を有するR-Fe-B系焼結型永久磁石の耐蝕性が特に優れたものになることがわかる。従って、磁石主相結晶粒の大きさは、上記に規定される。

【0009】この原因を推定すると、比較的大きな主相結晶粒が存在する永久磁石焼結体においては、相対的に主相結晶粒の間の空隙部、具体的には粒界3重点がその種たる部分であり、ここには極めて酸化されやすいNd-rich相が存在しているが、このNd-rich相で充填されている空隙部の体積が大きくなる。腐食破壊をもたらす因子、例えば本加速試験では水分であるが、この様な因子の浸透性が良く、結晶粒界の破壊が連鎖反応的に起こりやすい状態にあるものと考えられる。以上は、特許請求の範囲に示す組成を有するR-Fe-B系焼結型永久磁石の耐食性に主相結晶粒径依存性があることを、本発明者等の研究結果の一例を示すことによって説明したものである。

【0010】特許請求範囲の組成を有するR-Fe-B系焼結型永久磁石の主相の結晶粒径を上記の規定範囲のものに制御する方法は必ずしも一義的ではなく、種々の方法あるいはそれらの方法の組合せによって達成することができるが、発明者らの研究では、通常の方法ではかなりの困難を伴う。一般に、R-Fe-B系焼結型永久磁石の製造においては、原料粗粉を微粉碎によって微粉化し、この微粉を磁界中で金型成形して成形体を得、これを焼結して焼結体とする方法が採られる。例えば、微粉碎をジェットミルを用いて行う場合には、粉碎時のガスの圧力や粗粉の供給速度等を制御することにより、所定の平均粒度や粒度分布を持つ微粉を得ることができる。また、必要に応じて、分級をおこなうことにより、微粉の粒度分布を制御することもできる。このようにして作製した微粉を成形し、焼結するにあたっては、さらに適切な焼結温度・時間・パターンを選択することによって、R-Fe-B系焼結型永久磁石の主相の結晶粒径を上記の規定範囲のものとすることは必ずしも不可能ではない。しかし、多くの条件を設定し、これを制御する必要がある、所定の結晶粒径を有する焼結体を再現性よく製造するのははなは

4

だ困難であることが判った。

【0011】本発明者らは特許請求範囲の組成を有するR-Fe-B系焼結型永久磁石の主相の結晶粒径を上記の規定範囲とするのに容易で量産に適した方法を探索した結果、いわゆるストリップキャスト法と呼ばれる方法で製造された所定の組成を有するR-Fe-B系急冷薄帯状合金を、所定の温度範囲で熱処理し、これを粉碎して原料粗粉とする方法を見出した。また熱処理後の薄帯状合金を粉碎するにあたっては、水素吸蔵により自然崩壊させた後脱水素処理を施してから行うことが微粉碎性能を高めるうえで有効である。図2は、重量百分比率でNd 22.7%, Pr 7.6%, Dy 1.5%, B 1.05%, Al 0.05%, O 0.01%, N 0.004%, C 0.007%, 残部Feの組成を有する、ストリップキャスト法で製造された薄帯状合金の断面組織である(as cast)。デンドライト状の微細な組織が存在している。写真の中で白色に観察される相は希土類量が少なく永久磁石焼結体の主相に相当する相、黒色に観察される相は希土類量が多い永久磁石焼結体のR-rich相に相当する相である。このR-rich相は微粉碎時に破壊の起点となるので、このR-rich相が図2に示すように微細に分散している薄帯状合金を使用した場合、粒径が細かくて均一な微粉が確率的に生成しやすい。従って、微粉碎時や焼結時の多くの条件を厳密に管理することなく、比較的容易にしかも再現性よく特許請求範囲の粒度分布を有する焼結体が製造可能となるのである。しかしこの薄帯状合金(急冷鑄造のまま)をこのまま直接粉碎して原料粗粉とし、これを微粉碎しても、良好な微粉の粒度分布は得られず、これを成形・焼結した焼結体では、本発明にかかる主相結晶粒径は得られない。この理由は、急冷鑄造によって薄帯状合金の表面が硬化し、微粉碎時の被粉碎性をいちじるしく悪化させるからである。

【0012】本発明者らは、この問題を解決する手段として、この薄帯状合金を特定温度範囲で熱処理して薄帯状合金表面の硬化を除去することが有効であることを見出した。熱処理の温度は800℃～1100℃とされる。これは、熱処理温度が800℃未満では硬化の除去が不十分だからである。また、1100℃より高い温度では、熱処理時に薄帯状合金間で反応が生じ、後工程での処理に困難が生じるからである。活性な希土類元素を多量に含有する薄帯状合金であるため、熱処理は不活性ガス雰囲気中又は実質的な真空中で行う必要があることは言うまでもない。また、前記のように、熱処理後の薄帯状合金に水素を吸蔵させて自然崩壊させ、脱水素処理をおこなった後、これを粗粉化することは、微粉碎性を高めるうえでさらに有効である。これは、熱処理による薄帯状合金表面の硬化の除去効果に加え、水素による薄帯状合金内部の主にはR-rich相のぜい化効果が加わることによる。

【0013】表1に、薄帯状合金を各種条件で熱処理(1 Hr)あるいは粉碎して粗粉とし、これを同一条件で微粉砕し、成形・焼結した場合の焼結体の主相結晶粒径の状

態を示す。

【0014】

*【表1】

*

		薄体状合金熱処理温度(℃)	急冷鋳造 まま	700	800	900	1000	1100	1200
水素吸蔵なし	主相結晶粒総面積に対する特定寸法の主相結晶粒の面積の和の割合(%)	10μ以下	67	75	84	88	88	90	90
		13μ以上	25	18	8	6	6	5	5
	磁気特性	Br (KG)	12.8	12.8	13.1	13.1	13.2	13.2	13.2
		iHc(kOe)	15.2	15.2	16.0	15.9	15.8	15.8	15.8
水素吸蔵あり	主相結晶粒総面積に対する特定寸法の主相結晶粒の面積の和の割合(%)	10μ以下(%)	73	77	86	90	94	95	95
		13μ以上(%)	18	13	6	4	3	3	2
	磁気特性	Br (KG)	12.9	12.9	13.1	13.1	13.2	13.2	13.2
		iHc(kOe)	15.5	15.5	16.1	16.1	16.0	16.0	16.0

【0015】表1から、薄体状合金を800℃以上の温度で熱処理し、これを用いることによって、特許請求範囲に示す主相粒径の割合を有する焼結体が得られることがわかる。また、前述したように、水素処理の有効性も明かである。同時に表1から、700℃での熱処理での主相粒径の状態は、急冷鋳造したままのものとほぼ同水準である。700℃の熱処理温度では、薄体合金の表面硬化の除去に不十分であることがわかる。同時に本発明者らは、薄体状合金の800℃以上の温度での熱処理が、磁気特性のうち特にBrの向上効果をもたらすことを見出した。結果を同じく表1に示す。表1から、急冷鋳造状態と700℃の熱処理の薄体状合金による永久磁石焼結体のBrは12.8~12.9KGであるが、800℃と900℃の熱処理の薄体状合金を使用した場合には、Brは13.1KGと急激に増加する。熱処理温度が1000℃では、結果として得られるBrは微増し、13.2KGとなる。1100℃、1200℃の熱処理温度では、Brの増加は飽和に達し、13.2KGと変わらない。表1に示した薄体状合金のうち、急冷鋳造後の薄体状合金の金属組織写真を図2に、急冷鋳造後1000℃で熱処理した薄体状合金の金属組織写真を図3に示す。図2、図3を比較すると、熱処理により、薄体状合金内の主相に相当する白色組織、Rrich相に相当する黒色組織のいずれもが粗大化していることがわかる。これらのことから本発明者等は、急冷鋳造のままの薄体状合金では主相およびRrich相に相当する相から構成される組織が微細であるために、これを用いて微粉を製造した場合、微粉の内に多結晶状態のままのものが確率的に多く存在し、微粉を磁界中で金型成形する際の配向性の低下を招き、永久磁石焼結体のBr低下をもたらしているものと考え

る。700℃の熱処理温度では、組織の成長が不十分で配向性の改善には至らない。熱処理温度の上昇にしたがって薄体状合金の内部組織が粗大化しているが、これによって多結晶状態の微粉の発生の確率が低下し、Brが改善されると考えられるが、表1の結果から判断する限り、800℃の熱処理温度でその効果はかなりでているものと考えられる。薄体状合金の熱処理温度のさらなる増加にしたがって、得られる焼結体のBrは向上するものの1000℃以上の熱処理温度では飽和の傾向を示す。これは、薄体状合金内部の組織がある程度粗大化し、多結晶状態の微粉が確率的にほとんど発生しない状態に達した段階では、熱処理温度をさらに上げて組織の粗大化を促進させても、それは得られる焼結体のBrの向上として反映しないということで理解できる。

【0016】以上詳細に説明したように、ストリップキャスト法による所定の組成の急冷鋳造薄体状合金を、特定の温度範囲において熱処理し、あるいはこれに水素吸蔵処理を施して自然崩壊させ、これを粉砕して粗粉化することによって、微粉砕時の粉砕性が改善され、これを用いて製造された永久磁石焼結体は、耐蝕性にきわめて優れた特許請求範囲に示した主相結晶粒径を有するものとなるのであるが、そのみならず、高い磁気特性を有するものにもなるのである。なお、薄体状合金の800~1100℃での熱処理時間は、少なくとも15分以上好ましくは30分以上行う必要がある。

【0017】以下では、本発明のR-Fe-B系焼結型永久磁石の組成の限定理由を述べる。希土類元素の量は、重量百分率で28.0~33.0%とされる。希土類元素の量が31.0%を越えると、焼結体内部のRrich相の量が多くなり、

かつ形態も粗大化して耐蝕性が悪くなる。一方、希土類元素の量が28.0%未満であると、焼結体の緻密化に必要な液相量が不足して焼結体密度が低下し、同時に磁気特性のうち残留磁束密度Brと保磁力iHcが共に低下する。従って、希土類元素の量は28.0~33.0%とされる。また、希土類元素の量を31.0%以上とすることにより、高い焼結体密度を有する焼結体を容易に得ることができる。0の量は重量百分率で0.3~0.7%とされる。0の量が0.7%を越える場合には、希土類元素の一部が酸化物を形成し、磁氣的に有効な希土類元素が減少して保磁力iHcが低下する。一方、微粉碎工程での酸化によって、最終焼結体の0量を0.3%未満とすることは困難であり、0量は0.3~0.7%とする。

【0018】Cの量は重量百分率で0.15%以下とすることが好ましい。Cの量が0.15%より多い場合には、希土類元素の一部が炭化物を形成し、磁氣的に有効な希土類元素が減少して保磁力iHcが低下する。C量は、0.12%以下とすることがより好ましく、0.10%以下とすることがさらに好ましい。一方、溶解によって作製するインゴットのC量の水準は最大0.008%であり、最終焼結体のC量をこの値以下とすることは困難であり、焼結体のC量は0.01~0.15%とすることが好ましい。Nの量は、重量百分率で0.002~0.04%とすることが好ましい。Nの量が0.04%を超えると、希土類元素の一部が窒化物を形成し、磁氣的に有効な希土類元素が減少して保磁力iHcが低下する。また、微粉碎の過程で若干の窒化を伴うことから、最終焼結体のN量を0.002%未満とすることは困難である。従ってN量は0.002~0.04%とすることが好ましい。

【0019】本発明のR-Fe-B系焼結型永久磁石においては、Feの一部をNb, Al, Co, Ga, Cuのうち1種類又は2種類以上で置換することができ以下に各元素の置換量(ここでは置換後の永久磁石の全組成に対する重量百分率)の限定の理由を説明する。Nbの置換量は0.1~2.0%とされる。Nbの添加によって、焼結過程でNbのほう化物が生成し、これが結晶粒の異常粒成長を抑制する。Nbの置換量が0.1%より少ない場合には、結晶粒の異常粒成長の抑制効果が十分ではなくなる。一方、Nbの置換量が2.0%を越えると、Nbのほう化物の生成量が多くなるため残留磁束密度Brが低下する。Alの置換量は0.02~2.0%とされる。Alの添加は保磁力iHcを高める効果がある。Alの置換量が0.02%より少ない場合には、保磁力の向上効果が少ない。置換量が2.0%を越えると、残留磁束密度Brが急激に低下する。Coの置換量は0.3~5.0%とされる。Coの添加はキュリー点の向上即ち飽和磁化の温度係数の改善をもたらす。Coの置換量が0.3%より少ない場合には、温度係数の改善効果は小さい。Coの置換量が5.0%を越えると、残留磁束密度Br、保磁力iHcが共に急激に低下する。Gaの置換量は0.01~0.5%とされる。Gaの微量添加は保磁力iHcの向上をもたらすが、置換量が0.0

1%より少ない場合には、添加効果は小さい。一方、Gaの置換量が0.5%を越えると、残留磁束密度Brの低下が顕著になるとともに保磁力iHcも低下する。Cuの置換量は0.01~1.0%とされる。Cuの微量添加は保磁力iHcの向上をもたらすが、置換量が1.0%を越えるとその添加効果は飽和する。添加量が0.01%より少ない場合には、保磁力iHcの向上効果は小さい。

【0020】

【発明の実施の態様】以下、本発明を実施例をもって具体的に説明するが、本発明の内容はこれに限定されるものではない。

(実施例1)重量百分率でNd 23.5%, Pr 7.0%, Dy 1.5%, B 1.05%, Al 0.10%, O 0.03%, Co 0.005%, N 0.004%, 残部Feの組成を有する、厚さが0.2~0.5mmの薄帯状合金を、ストリップキャスト法で作製した。この薄帯状の合金を、Arガス雰囲気中で1000℃で2時間加熱した。次に水素炉を使用し、この薄帯状の合金を常温で水素ガス雰囲気中で水素吸蔵させ、自然崩壊させた。次いで炉内を真空排気しつつ550℃まで薄帯状の合金を加熱し、その温度で1時間保持して脱水素処理を行った。崩壊した合金を窒素ガス雰囲気中で機械的に破碎して、32mesh以下の原料粗粉とした。この原料粗粉の組成を分析したところ、Nd 23.5%, Pr 7.0%, Dy 1.5%, B 1.05%, Al 0.10%, O 0.14%, C 0.02%, N 0.007%, 残部Feという分析値を得た。この原料粗粉50kgをジェットミル内に装入した後、ジェットミル内部をN₂ガスで置換し、N₂ガス中の酸素濃度を酸素分析計値で0.100vol%とした。次いで、粉碎圧力7.0kg/cm²、原料粗粉の供給量10kg/Hrの条件で粉碎した。微粉の平均粒度は4.3μmであった。この微粉を、金型キャビティ内で12kOeの配向磁界を印加しながら0.8ton/cm²の成形圧で成形した。配向磁界の印加方向は、成形方向と垂直である。成形体は、4.0×10⁻⁴torrの条件下で15℃/分の昇温速度で1100℃まで昇温し、その温度で2時間保持して焼結した。焼結体の組成を分析したところ、Nd 23.5%, Pr 7.0%, Dy 1.5%, B 1.05%, Al 10.10%, O 0.55%, C 0.07%, N 0.012%, 残部Feという分析値を得た。この焼結体の、磁石主相結晶の総面積に対する、結晶粒径が10μm以下の主相結晶粒の面積の和は94%、結晶粒径が13μm以上の主相結晶粒の面積の和は3%であった。この焼結体にArガス雰囲気中で900℃×2時間と550℃×1時間の熱処理を各1回施した。機械加工後磁気特性を測定したところ、表2に示すような良好な値を得た。この永久磁石の耐蝕性を評価するために、磁石を10mm×10mm×2mmの一定寸法に加工後、その表面に10μmのNiメッキを施した。次いでこの試料を2気圧、120℃、湿度100%の条件に放置し、時間の経過に対するNiメッキのハクリ程度を調べた。表2に示すように、2000時間を経過してもNiメッキに異常が認められず、良好な耐蝕性を示した。

【0021】(実施例2)重量百分率でNd 19.5%, Pr 6.5

%, Dy 5.5%, B 1.0%, Nb 0.5%, Al 0.2%, Co 2.0%, Ga 0.1%, O 0.02%, C 0.005%, N 0.003%, 残部Feの組成を有する、厚さが0.2~0.4mmの薄帯状合金を、ストリップキャスト法で作製した。この薄帯状の合金を、Arガス雰囲気中で1100℃で1時間加熱した。次に水素炉を使用し、この薄帯状の合金を常温で水素ガス雰囲気中で水素吸蔵させ、自然崩壊させた。次いで炉内を真空排気しつつ550℃まで薄帯状の合金を加熱し、その温度で1時間保持して脱水素処理を行った。崩壊した合金を窒素ガス雰囲気中で機械的に破碎して、32mesh以下の原料粗粉とした。この原料粗粉の組成を分析したところ、Nd 19.5%, Pr 6.5%, Dy 5.5%, B 1.0%, Nb 0.5%, Al 0.2%, Co 2.0%, Ga 0.10%, O 0.12%, C 0.02%, N 0.007%, 残部Feという分析値を得た。この原料粗粉50kgをジェットミル内に装入した後、ジェットミル内部をN₂ガスで置換し、N₂ガス中の酸素濃度を酸素分析計値で0.15%とした。次いで、粉碎圧力8.0kg/cm²、原料粗粉の供給量12kg/Hrの条件で粉碎した。微粉の平均粒度は4.6μmであった。この微粉を、金型キャビティ内で8kOeの配向磁界を印加しながら1.5ton/cm²の成形圧で成形した。配向磁界の印加方向は、成形方向と垂直である。成形体は、5.0×10⁻⁴torrの条件下で15℃/分の昇温速度で1080℃まで昇温し、その温度で3時間保持して焼結した。焼結体の組成を分析したところ、Nd 19.5%, Pr 6.5%, Dy 5.5%, B 1.0%, Nb 0.5%, Al 0.2%, Co 2.0%, Ga 0.10%, O 0.48%, C 0.06%, N 0.008%, 残部Feという分析値を得た。この焼結体の、磁石主相結晶の総面積に対する、結晶粒径が10μm以下の主相結晶粒の面積の和は90%、結晶粒径が13μm以上の主相結晶粒の面積の和は6%であった。この焼結体にArガス雰囲気中で900℃×2時間と600℃×1時間の熱処理を各1回施した。機械加工後磁気特性を測定したところ、表2に示すような良好な値を得た。この永久磁石の耐蝕性を評価するために、磁石を10mm×10mm×2mmの一定寸法に加工後、その表面に10μmのNiメッキを施した。次いでこの試料を2気圧、120℃、湿度100%の条件に放置し、時間の経過に対するNiメッキのハクリ程度を調べた。表2に示すように、2000時間を経過してもNiメッキに異常が認められず、良好な耐蝕性を示した。また、得られた永久磁石の金属組織写真を図4に示す。図5の金属組織写真に比し、組織が微細かつ均一であることがわかる。

【0022】(実施例3)重量百分率でNd 25.8%, Pr 5.5%, Dy 1.2%, B 1.05%, Al 0.08%, Co 2.0%, Ga 0.09%, Cu 0.1%, O 0.03%, C 0.005%, N 0.005%, 残部Feの組成を有する、厚さが0.1~0.5mmの薄帯状合金を、ストリップキャスト法で作製した。この薄帯状の合金を、Arガス雰囲気中で900℃で2時間加熱した。次に水素炉を使用し、この薄帯状の合金を常温で水素ガス雰囲気中で水素吸蔵させ、自然崩壊させた。次いで炉内を真空排気しつつ550℃まで薄帯状の合金を加熱し、その温度で1時間保

持して脱水素処理を行った。崩壊した合金を窒素ガス雰囲気中で機械的に破碎して、32mesh以下の原料粗粉とした。この原料粗粉の組成を分析したところ、Nd 25.8%, Pr 5.5%, Dy 1.2%, B 1.05%, Al 0.08%, Ga 0.09%, Cu 0.1%, O 0.14%, C 0.03%, N 0.009%, 残部Feという分析値を得た。この原料粗粉50kgをジェットミル内に装入した後、ジェットミル内部をArガスで置換し、Arガス中の酸素濃度を酸素分析計値で0.050vol%とした。次いで、粉碎圧力7.5kg/cm²、原料粗粉の供給量9kg/Hrの条件で粉碎した。微粉の平均粒度は4.7μmであった。この原料スラリーを、金型キャビティ内で8kOeの配向磁界を印加しながら0.6ton/cm²の成形圧で湿式成形した。配向磁界の印加方向は、成形方向と垂直である。成形体は、4.0×10⁻⁴torrの条件下で15℃/分の昇温速度で1100℃まで昇温し、その温度で2時間保持して焼結した。焼結体の組成を分析したところ、Nd 25.8%, Pr 5.5%, Dy 1.2%, B 1.05%, Al 0.08%, Ga 0.09%, Cu 0.1%, O 0.35%, C 0.07%, N 0.025%, 残部Feという分析値を得た。この焼結体の、磁石主相結晶の総面積に対する、結晶粒径が10μm以下の主相結晶粒の面積の和は88%、結晶粒径が13μm以上の主相結晶粒の面積の和は7%であった。この焼結体にArガス雰囲気中で900℃×2時間と580℃×1時間の熱処理を各1回施した。機械加工後磁気特性を測定したところ、表2に示すような良好な値を得た。この永久磁石の耐蝕性を評価するために、磁石を10mm×10mm×2mmの一定寸法に加工後、その表面に10μmのNiメッキを施した。次いでこの試料を2気圧、120℃、湿度100%の条件に放置し、時間の経過に対するNiメッキのハクリ程度を調べた。表2に示すように、2000時間を経過してもNiメッキに異常が認められず、良好な耐蝕性を示した。

【0023】(比較例1)実施例1で作製した薄帯状の合金を、熱処理をおこなわずに直接水素炉に入れ、常温で水素ガス雰囲気中で水素吸蔵させ、自然崩壊させた。その後、実施例1と同じ条件で脱水素処理と機械的破碎をおこない、32mesh以下の原料粗粉とした。この原料粗粉の組成を分析したところ、重量百分率でNd 23.5%, Pr 7.0%, Dy 1.5%, B 1.05%, Al 0.10%, O 0.11%, C 0.02%, N 0.006%, 残部Feという分析値を得た。この原料粗粉を、実施例1と同一の条件で微粉碎した。得られた微粉の平均粒度は4.6μmと、実施例1の場合に比べて粗かった。成形、焼結、熱処理、耐蝕性の評価などの以降の工程も、実施例1と同一の条件で行った。焼結体の組成を分析したところ、Nd 23.5%, Pr 7.0%, Dy 1.5%, B 1.05%, Al 0.10%, O 0.51%, C 0.06%, N 0.015%, 残部Feという分析値を得た。この焼結体の、磁石主相結晶の総面積に対する、結晶粒径が10μm以下の主相結晶粒の面積の和は77%、結晶粒径が13μm以上の主相結晶粒の面積の和は14%であった。この永久磁石の磁気特性を評価したところ、表2に示すように、実施例1の値に比べ

てBr, iHc共若干低い値であった。また、この永久磁石の耐蝕性は、表2に示すように1000時間を経過してもNiメッキに異常が認められず実用上全く問題ない水準にあることがわかったが、1500時間の経過でNiメッキのわずかなハク離が発生し、実施例1で製造した焼結体との比較では耐蝕性に劣ることが判明した。

【0024】(比較例2)実施例2と同一の組成を有するR-Fe-B系合金インゴットを作製した。この合金の組成分析値は重量百分率でNd 19.5%, Pr 6.5%, Dy 5.5%, B 1.0%, Nb 0.5%, Al 0.2%, Co 2.0%, Ga 0.1%, O 0.01%, C 0.004%, N 0.002%, 残部Feであった。合金の組織中に α -Feの析出が認められたため、これを消去するため、合金インゴットにアルゴンガス雰囲気中で1100℃×6時間の液体化処理を施した。次に合金インゴットを水素炉中に入れ、常温で水素吸蔵させて自然崩壊させた。自然崩壊後の合金を、実施例2と同一の条件で脱水素処理と機械的破碎し、32mesh以下の原料粗粉とした。この原料粗粉の組成を分析したところ、重量百分率でNd 19.5%, Pr 6.5%, Dy 5.5%, B 1.0%, Nb 0.5%, Al 0.2%, Co 2.0%, Ga 0.1%, O 0.09%, C 0.02%, N 0.006%, 残部Feという分析値を得た。この原料粗粉を、実施例2と同一*

*の条件で微粉碎した。得られた微粉の平均粒度は5.1 μ mと、実施例1の場合に比べて粗かった。成形、焼結、熱処理、耐蝕性の評価などの以降の工程も、実施例2と同一の条件でおこなった。焼結体の組成を分析したところ、Nd 19.5%, Pr 6.5%, Dy 5.5%, B 1.0%, Nb 0.5%, Al 0.2%, Co 2.0%, Ga 0.10%, O 0.42%, C 0.06%, N 0.007%, 残部Feという分析値を得た。この焼結体の、磁石主相結晶の総面積に対する、結晶粒径が10 μ m以下の主相結晶粒の面積の和は65%、結晶粒径が13 μ m以上の主相結晶粒の面積の和は19%であった。金属組織写真を図5に示す。この永久磁石の磁気特性を評価したところ、表2に示すように、実施例2の値とほぼ同等の良好な値であった。また、この永久磁石の耐蝕性は、表2に示すように700時間を経過してもNiメッキに異常が認められず実用上全く問題ない水準にあることがわかったが、1000時間の経過でNiメッキの一部にわずかなハク離が発生し、実施例2で製造した永久磁石との比較では耐蝕性に劣ることが判明した。

【0025】

【表2】

	焼結体分析値(wt%)				磁気特性			主相結晶粒の総面積に対する特定寸法の主相結晶粒の面積の和の割合(%)		耐蝕性の評価結果
	Nd+Pr+Dy	O	C	N	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH) _{max} (MGoe)	≦10 μ	≧13 μ	
実施例1	32.0	0.55	0.07	0.012	13.1	16.0	41.2	94	3	2000hr経過でNiメッキに異常なし
〃 2	31.5	0.48	0.06	0.008	12.8	24.5	39.4	90	6	2000hr 〃
〃 3	32.5	0.35	0.07	0.025	13.1	15.5	40.9	88	7	2000hr 〃
比較例1	32.0	0.51	0.06	0.015	12.9	15.4	39.7	77	14	1000hr経過でNiメッキに異常なし 1500hr経過でNiメッキにわずかなハクリが発生
〃 2	31.5	0.42	0.06	0.007	12.8	23.7	39.2	65	19	700hr経過でNiメッキに異常なし 1000hr経過でNiメッキの一部わずかなハクリが発生

【発明の効果】本発明により、磁気特性を低下させずに、優れた耐食性を有するR-Fe-B系焼結型永久磁石が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 磁石主相結晶の総面積に対する結晶粒径が10 μ m以下の主相結晶粒の面積の和の割合と、磁石主相結晶の総面積に対する結晶粒径が13 μ m以上の主相の結晶

粒の面積の和の割合と、耐蝕性の加速試験での、Niメッキのハクリ開始が生じるまでの経過時間との関係を示した図である。

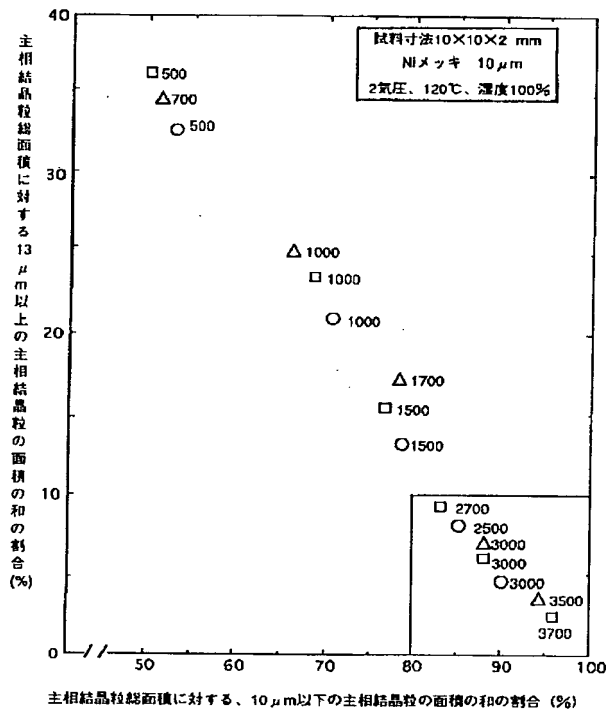
【図2】 ストリップキャスト法で作製した薄帯状合金の断面の金属組織写真である。

【図3】 ストリップキャスト法で作製した薄帯状合金を1000℃で熱処理した後の断面の金属組織写真であ

る。

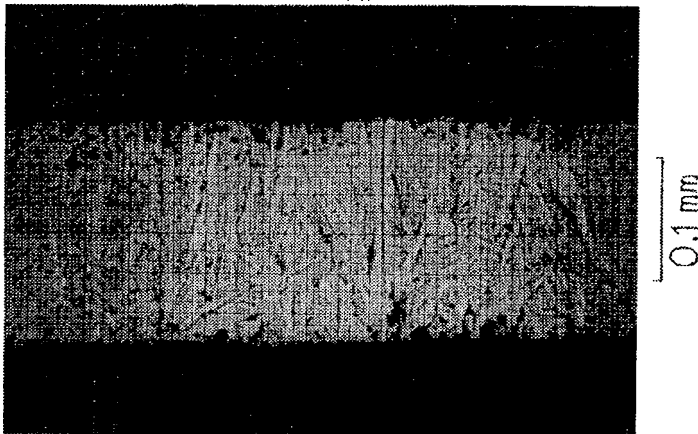
【図4】 磁石主相の総面積に対する結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の主相結晶粒の面積の和が90%、結晶粒径が $13\mu\text{m}$ 以上の主相結晶粒の面積の和が6%である焼結型永久磁石の金属組織写真である。

【図1】



【図2】

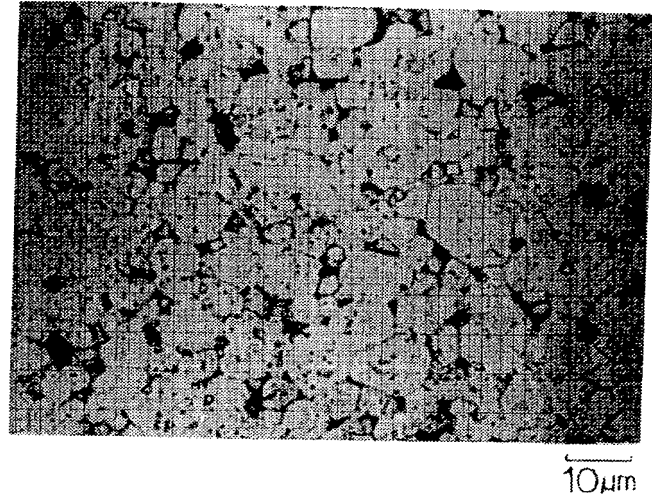
図面代用写真



【図5】 磁石主相の総面積に対する結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の主相結晶粒の面積の和が65%、結晶粒径が $13\mu\text{m}$ 以上の主相結晶粒の面積の和が19%の焼結型永久磁石の金属組織写真である。

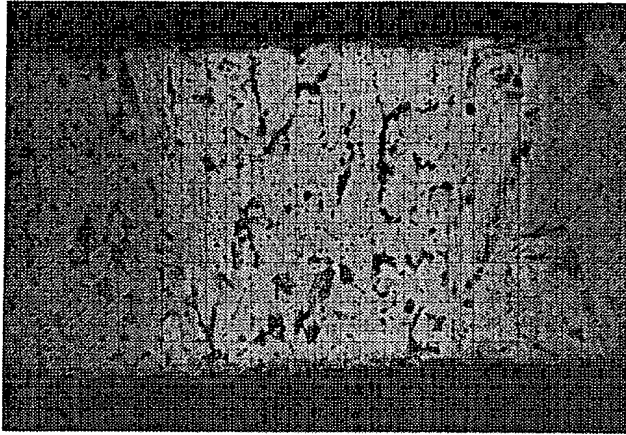
【図4】

図面代用写真



【図3】

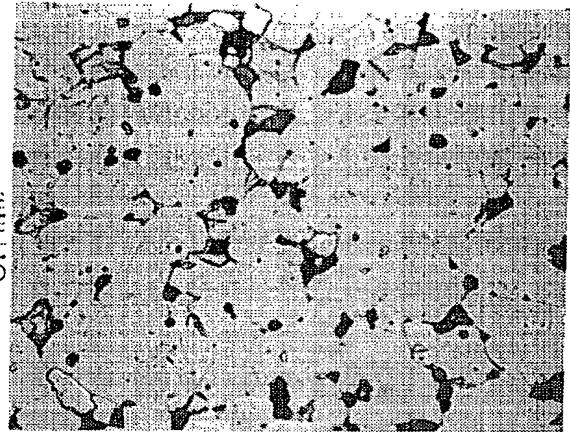
図面代用写真



写真

【図5】

図面代用写真



10μm

THIS PAGE BLANK (USPTO)